

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-506916
(P2000-506916A)

(43) 公表日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平9-531882
 (86) (22) 出願日 平成9年3月3日(1997.3.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年9月3日(1998.9.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US97/03326
 (87) 国際公開番号 WO97/33323
 (87) 国際公開日 平成9年9月12日(1997.9.12)
 (31) 優先権主張番号 08/610, 664
 (32) 優先日 平成8年3月4日(1996.3.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), DE, GB, JP

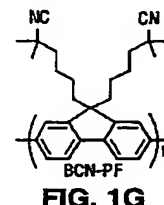
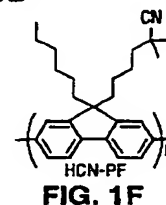
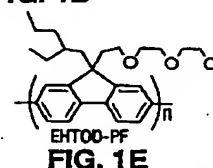
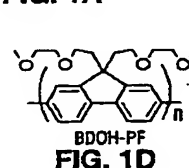
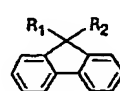
(71) 出願人 ユニアックス コーポレーション
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117,
 サンタ バーバラ, コートナ ドライブ
 6780
 (72) 発明者 ベイ, キピング
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117,
 サンタ バーバラ, ジュニパー ウォーク
 ナンバーイー 773
 (72) 発明者 ユー, ガン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111,
 サンタ バーバラ, カミーノ カンバーナ
 667
 (74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトルミネセンスおよびエレクトロルミネセンス用材料としてのポリフルオレン

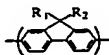
(57) 【要約】

9位の炭素メチレン上に1個または2個の極性基含有アルキル置換基を有するフルオレンおよびポリフルオレンが、有機発光ダイオードおよび発光電気化学セル中のルミネセンス材料としてのそのポリマーの使用と共に、開示される。



【特許請求の範囲】

1. 下式の約3～約10000個の繰り返し単位を含むポリフルオレン化合物であって、ここで、R1が少なくとも1個の極性ヘテロ原子含有基を含む脂肪族基であり、そしてR2が、水素、アルキルおよび少なくとも1個の極性ヘテロ原子含有基を含む脂肪族基からなる群から選択される、ポリフルオレン化合物：



2. 前記R2がアルキルである、請求項1に記載のポリフルオレン化合物。
3. 前記R2が、少なくとも1個のヘテロ原子含有極性基を含む低級アルキルである、請求項1に記載のポリフルオレン化合物。
4. 前記ヘテロ原子含有基R1が、酸素含有基、窒素含有基および硫黄含有基から選択される、請求項1に記載のポリフルオレン化合物。
5. 前記R1がアルキレンエーテルである、請求項4に記載のポリフルオレン化合物。
6. 前記R1が3,6-ジオキサヘプチルまたは3,6,9-トリオキサデシルである、請求項5に記載のポリフルオレン化合物。
7. 前記R1がシアノアルキルである、請求項4に記載のポリフルオレン化合物。
8. ポリ(9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)-フルオレン-2,7ジイル)、ポリ(9-(2-エチルヘキシル)-9-(3,6,9-トリオキサデシル)-フルオレン-2,7ジイル)、ポリ(9-ヘキシル-9-(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-フルオレン-2,7ジイル)およびポリ(9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-フルオレン-2,7ジイル)からなる群から選択される、請求項4に記載のポリフルオレン化合物。
9. 発光有機固体状態デバイスにおいて、電気的に活性化されたルミネセンス有機ポリマーを含む活性層が、正孔注入電極および電子注入電極の間に位置し、電気的に活性化されたルミネセンス有機ポリマーとしての請求項1に記載のポリマーの使用を含む、改良。
10. 発光ダイオードとして構成される、請求項9に記載の発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

フォトルミネセンスおよびエレクトロルミネセンス用材料としてのポリフルオレン

発明の分野

本発明は、ポリフルオレンおよび、それらのフォトルミネセンスおよびエレクトロルミネセンスデバイスにおける使用に関する。さらに特定すると、本発明は、新しいポリフルオレンおよびそれらの合成および発光ダイオードおよび発光電気化学セルを含む発光デバイスにおけるフォトルミネセンス用およびエレクトロルミネセンス用材料としてのこれらのポリフルオレンの使用に関する。

発明の背景

真空から薄いフィルムとして積層される小さい発光分子蒸気をベースとするエレクトロルミネセンスダイオード(または発光ダイオード「LED」)が、Tangら(C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987))によって報告された；二重層デバイスは1%の外部効率で1000cd/m²発光した。そのような有機小分子LEDは、かなり開発されている；Kidoら(J. Kido, N. Nagai and Y. Okamoto, IEE E Transactions on Electron Devices 40, 1342(1993))は最高40000cd/m²の輝度を報告した。

有機LEDにおいて、活性有機ルミネセンス層は、透明なアノード(例えば正孔注入接続としてのインジウム/酸化スズ(ITO))および低い仕事関数金属(電子注入接続としてのもの)との間に挟まれる。この構造は、D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58, 1982(1991)；米国特許第5,408,109号およびその参考文献によって詳細に記載されている。

別の発光デバイスは、発光電気化学セル(「LEC」)を指し、複合化された(半導性の)ポリマーから製造される発光デバイスへの別のアプローチを提供する(Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Young, A. J. Heeger, Science 269, 1086(1995), Q. Pei and F. Klavetter, 米国特許出願番号08/268763)。発光電気化学セルは、複合ルミ

ネセンスポリマーおよび固体電解質のブレンドを含み、該ブレンドは、活性エレクトロルミネセンス層として作用する。ポリマーLECで提案された作動機構は、

11. 発光電気化学セルとして構成される、請求項9に記載の発光デバイス。
12. 前記活性層がイオン種源をさらに含む、請求項11に記載の発光デバイス。
13. 前記R1およびR2の少なくとも1つがポリマー電解質のマー単位に相当する極性基を含む、請求項11に記載の発光デバイス。
14. 請求項9に記載のデバイスの正孔注入電極および電子注入電極間に固体状態デバイスを活性化する電圧を印加し、それによって該デバイスのエレクトロルミネセンス有機ポリマー層から発光を生じさせ、そして発光を検出する工程を含む、方法。

以下のステップを含む：

- (i) E_g/eより大きい電圧の印加時に、アノードおよびカソードにそれぞれ隣接する領域における電気化学的なp-およびn-ドーピング(ここでE_gは半導性ポリマーの半導性エネルギーギャップ(HOMOからLUMO)であり、そしてeは電荷である)；
- (ii) 活性層内でのp-n接合のインサイチュ形成
- (iii) 橋渡し型p-n接合内のp-およびn-タイプキャリアの放射再結合。

イオンは、LECにおけるインサイチュ電気化学的ドーピングの間、可動性でなければならないので、イオン伝導性物質が存在する必要がある。イオン伝導性物質は半導性かつルミネセンス性のポリマーであり得て、公知のイオン輸送ポリマー(例えば、ポリエチレンオキシド、PEO)とブレンドすることによってできるだけ増強される。従って、それらの構造中にエチレンオキシドまたは他のイオン輸送ポリマー繰り返し単位を含む複合ルミネセンスポリマーは、LECにおける使用に特別興味を持たれている。

ポリマーLECの利点は、電極として安定な金属(例えば、金)の使用、および平面構造のポリマーLECを製造する可能性を含む(G. Yu, 米国特許出願番号08/444998)。

ポリマーLEDおよびLECの両方とも、活性エレクトロルミネセンス層中に半導性の(複合体化された)ポリマーを必要とする。さらに、注入電子の非放射再結合と正孔の競争がエレクトロルミネセンスの効率の減少を導くため、好ましい半導性の(複合体化された)ポリマーはフォトルミネセンスのための高い量子効率を示さねばならない。同様に重要に好ましい半導性の(複合体化された)ポリマーは高い安定性(特に分解に対する安定性)を示さねばならない。なぜなら、LECおよびLEDデバイスの貯蔵寿命および動作寿命は、活性エレクトロルミネセンス層の安定性に究極的に依存しているからである。

ルミネセンスポリマーの幾つかのクラスがこれまで当該分野で開示されている。これらは、例えば、以下を含む：ポリ(1,4-フェニレンビニレン)、PPV(J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Bu

rns and A. B. Holmes, Nature 347, 539(1990))およびPPVの溶解性誘導体(例えばM EH-PPV(米国特許第5,189,136号)およびBCHA-PPV(米国特許出願番号07/626463))、PPP(C. Zhang, H. von Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, H.-W. Schmidt and A. J. Heeger, Synth. Met. 62, 35(1994)およびその中の参考文献)など、ポリチオフェンの溶解性誘導体(例えばポリ(3-アルキルチオフェン)(D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch, J. Appl. Phys. 72, 564, (1992))、ポリフェニレンの溶解性誘導体(L. Hamaguchi and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. L587(1995))、およびフォトルミネセンスを示す他の半導性複合ポリマー;正孔輸送または電子輸送ポリマーまたは分子でのそのような半導性かつルミネセンス性の複合ポリマーのブレンド(C. Zhang H. von Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, H.-W. Schmidt and A. J. Heeger, Synth. Met. 62, 35, (1994); C. Zhang, S. Heger, K. Pakbaz, F. Wudl and A. J. Heeger, J. Electron. Mater. 23, 453(1994)、およびドナーおよびアクセプターとして半導性かつルミネセンス性の複合ポリマーの層を利用するヘテロ連結(heterojunction)。当該分野で提案された他の材料は、ポリ(p-フェニレン)、PPPおよびポリチオフェンを含む。これらの基本的な構造の溶解性誘導体の使用は、活性層を溶液から製造することによる比較的単純なデバイスの組み立てを可能にする(A. J. Heeger and D. Braun, 米国特許第5,408,109号およびその参考文献)。

ポリフルオレンのアルキルおよびジアルキル誘導体はまた、ポリマーLEDにも使用されている(M. Fukuda and K. Yoshino, 日本特許No. 02,269,734, Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, Japanese Journal of Applied Physics 30, L1941(1991))。

多くのルミネセンス性の半導性ポリマーが当該分野で公知であるけれども、青色光を発生する十分な大きな電気バンドギャップを有する安定な物質の特定の必要性がある。青色発光LEDおよびLECは、開示されている(G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, Advanced Materials 4,36(1992), Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, Japanese Journal of Applied Physics 30, L1941(1991), I. D. Parker, O. Pei, and M. Morrococo, Appl. Phys. Lett. 65, 1272(1994))、しかし、長い寿命を有するLEDおよび/またはLECを生じる安定な青色発光材料は知られていない。

別の局面では、本発明は、図1の一般式(B)の重合性フルオレン化合物を提供する。ここで、R1およびR2は既に定義された通りであり、そしてR3およびR4は各々、重合を可能にする脱離基である。

他の局面では、本発明は、図1の一般式(C)の繰り返し単位(mer unit)を有するポリフルオレンを与える。ここでR1およびR2は、既に定義された通りであり、これらの材料は、ホモポリマーまたはコポリマーであり得て、そして約3から約10000の範囲のnの値を有する。

さらなる局面では、本発明は、本発明のポリフルオレンが、正孔注入電極および電子注入電極の間に位置する電氣的に活性なルミネセンス有機ポリマーの層に組み込まれている発光有機固体状態デバイスを提供する。これらのデバイスは、発光ダイオードまたは発光電気化学セルとして構成される。

さらに、本発明は、本発明の発光デバイスのうちの1つの、正孔注入電極および電子注入電極間に、固体状態デバイスを活性化する電圧を印加することによって光を生じ、それによってエレクトロルミネセンス有機ポリマーデバイスの層から発光させ、そして発光を検出する方法の形態を取り得る。

発明の詳細な説明

図面の簡単な説明

本発明は下記の図示を参照して説明される。

図1は、下記を例示する一連の分子構造

(A)本発明のフルオレンの一般構造

(B)本発明の重合性フルオレンの一般構造

(C)本発明のポリフルオレンの一般式

および

(D-G)本発明の特定のポリフルオレンの式。

図2は、図1に示すポリフルオレンの一連の吸収スペクトル

図3は、BDQH-PFで作製されたLEDの電流対電圧および発光強度対電圧のグラフである。このLEDは、ITO/BDQH-PF/Ca構造である。

図4は、BDQH-PHから作製されるポリマーLEDからの発光スペクトルである。こ

從って、フォトルミネセンスのための高い量子効率を示す、安定で、大きなエネルギーギャップの半導性の(複合体化された)ポリマーの必要性がある。発光デバイスにおいてそのような材料を使用するために、半導性のルミネセンスポリマーから光学的に良質な薄いフィルムを製造する必要がある。從って、フォトルミネセンスのための高い量子効率を示し、かつ溶液から光学的に良質な薄いフィルムへと加工可能である、安定で、大きなエネルギーギャップの半導性の(複合体化された)ポリマーの必要性がある。さらに、イオン伝導性の複合ルミネセンスポリマーの特別の必要性がある(例えば、それらの構造中にエチレンオキッド繰り返し単位が存在する)。なぜなら、そのような材料は、ポリマーLECで使用するのに特別な興味があるからである。

安定で高い量子効率のフォトルミネセンスポリマーはまた、エレクトロルミネセンスを包含しない用途で重要である。そのような材料は、例えば、色素レーザーに有用であることが示されている(D. Moses, 米国特許出願番号07/904,731)。より一般的には、高いフォトルミネセンス効率を有するルミネセンス材料は、種々のディスプレイ用途に有用である。

発明の要旨

フルオレンブリッジ「9」メチレンが少なくとも1つの極性置換アルキル基を含むフルオレン繰り返し単位をベースとするポリフルオレンが、すぐれたフォトルミネセンス材料であることが今回見出された。これらのポリマーは、図1の最初の構造によって表される。ここでR1は、少なくとも1つのヘテロ原子含有極性基を含む脂肪族基であり、そして、R2は、水素、アルキル、または少なくとも1つのヘテロ原子含有極性基を含む脂肪族基である。これらのポリマーのベースとなるモノマーフルオレンはまた、ポリマーを組み込む発光ダイオードおよび発光電気化学セルを有するものとして発見されていた。

1つの局面では、本発明は、図1の一般式(A)のフルオレン化合物を提供する。ここでR1は、少なくとも1つのヘテロ原子含有極性基を含む脂肪族基であり、そしてR2は、水素、アルキル、または少なくとも1つのヘテロ原子含有極性基を含む脂肪族基である。

のLEDはITO/BDQH-PF/Ca構造を有する。

図5は、BDQH-PF含有LECの光対電流特性のグラフである。BDQHは少量のPEO(PEO 1部に対してBDQH-PF 10部の比率)と混合される。

図6は、本発明のデバイスからの発光の白色エレクトロルミネセンススペクトルである。図6はまた、RGBカラーフィルターを通して測定される同じ発光のスペクトルを含む。

好ましい実施態様の説明

フルオレン

本発明のフルオレンは、図1のAとして表される。Aにおいて、R1は少なくとも1つのヘテロ原子含有極性基を含む脂肪族基である。

R1は典型的に、その脂肪族部分に少なくとも約1個の炭素を含み、特に1〜約30個の炭素原子、およびより好ましくは1〜20個の炭素原子を含む。「低級」脂肪族基またはアルキルは、約1〜約15原子の長さである。R1の脂肪族部分は、飽和(アルキル)またはオレフィン性不飽和(アルケニル)であり得て、そして直線または分枝であり得る。ヘテロ原子基は、脂肪族鎖のペンダント基であり得、そして/または脂肪族鎖に介在され得る。介在の場合、上記の炭素長さは介在部位(interruption)の両側の合計である。脂肪族部分は3個迄のオレフィン性不飽和を含む得る。

R1中に存在する極性基は、当該分野で公知の酸素、窒素、硫黄、およびリン含有基から一般に選択され得る。代表的な酸素含有基は、エーテル、ヒドロキシル、エステル、酸などを含む。代表的な窒素含有基は、アミン(1級、2級および3級)、シアノ、アミド、イミンなどを含む。代表的な硫黄含有基は、スルホネート、スルフェート、スルファイト、スルフィド、チオール、メルカプトなどを含む。代表的なリン含有基は、ホスフェート、ホスフィン、ホスファゼンなどを含む。極性基は、例えば環式エーテルが存在する場合に生じるようにR1基の一部の環化を与え得る。

R1基は、これらの置換基の混合および結合もまた含む得る。

極性基の数は、少なくとも1つであり、そして典型的にはエーテル酸素を除く

て1〜3個である。ここでこの数は、しばしば1〜10個の範囲より大きくなり、そして特に2〜5個である。

好ましいR1基は、4〜10個の炭素原子の直線または分枝のアルキル上に1〜2個のシアノを含有するシアノ置換アルキル、および1個、2個または3個の炭素アルキルブリッジで互いに隔てられた2〜5個のエーテル酸素を含むポリエーテルである。これらの後者の材料は、特にLEC構造中での使用に好ましく、ここでR1鎖中に存在するポリエーテル基は、ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドであり、それらの全てはポリマー電解質であり、それ故、材料中のイオン輸送を促進するのに適切であることが知られている。イオン輸送を促進するR1基中の他の極性官能基が、LEC構造中でポリマーとして使用することになるフルオレン基に好ましい。

R2は、R1と同一であり得るか、またはそれは、異なる極性基を含む脂肪族基であり得るか、またはそれは水素またはアルキルであり得る。アルキルの場合、R2は約1個〜約30個の炭素、そして好ましくは1個〜約15個の炭素を有し得る。

アルキルR2の例は、nおよびイソタイプのブチル、ペンチル、直線および分枝のいずれの、ヘキシル、オクチル(2-エチルヘキシルを含む)、ヘキサデシル以上の、オレフィン性不飽和を有するかまたは有さないアルキルを含む。

これらのフルオレンが重合される場合、R1基およびR2基は、本質的にポリフルオレン核から離れた側鎖になる。このように、R1基およびR2基の最終的な選択は、これらの側鎖が、最終ポリマーの特性において果たされ得る役割を考慮すべきである。これらの特性は、電気特性、溶解特性、加工特性、フィルム形成特性、鎖間相互作用の増強または減少、有機溶媒への溶解性の誘起、ホストポリマーとのブレンドの相溶性の誘起、イオンを溶媒和するための高い誘電定数の誘起、イオン可動性の増強などを含む。

重合性フルオレン

ポリフルオレンは一般に、式(A)のあらかじめ形成されたフルオレン単位を重合することによって製造される。重合のために、式(A)のフルオレンは典型的に

接続(例えば、比較的低い仕事関数の金属(Ca、Alなど))を含む。このルミネセンスポリマーフィルムは、続いて第2の(透明)電子吸引電極として作用するための、より高い仕事関数(高いイオン化ポテンシャル)を有する透明電導性材料の層で部分的に覆われている基板上に積層される。この構造は、ポリマーLEDとしてよく知られている(D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett., 58, 1982(1991))。この構造において、低い仕事関数(低いイオン化ポテンシャル)電導性材料はいずれも、電子注入接続として使用され得る。さらに、比較的高い仕事関数(高いイオン化ポテンシャル)の透明電導性材料(例えば、ITOまたは電導性エメラルジン塩形態のポリアニリン(PANI)のような)はいずれも、第2の(透明)電子吸引(または正孔注入)電極として使用され得る。

ポリフルオレン含有半導性およびルミネセンスポリマーの典型的なフィルムの厚さは、約100オングストローム単位からミリ程度の範囲である。より一般的には、厚さは200オングストローム〜10000オングストロームの範囲である。活性フィルムの厚さは重要ではないけれども、デバイス性能は、典型的には、薄いフィルムを用いることによって改良され得る。ポリフルオレンは、フィルム中の唯一のルミネセンスポリマーであり得るか、またはこれまでに知られる他の材料と組み合わせられ得る。

低い仕事関数金属電極は、典型的には、活性有機層の最上表面に真空蒸着(vacuum evaporate)される。有用な金属は当該分野で周知であり、例えば、Ca、Al、およびInのような純粋な金属、ならびに例えばAg:Mg、およびAl:Liのような低い仕事関数金属合金を含む。低い仕事関数(低いイオン化ポテンシャル)電導性材料はいずれも、電子注入接続としての従来の金属に替えて使用され得る。電子注入電

極フィルムの厚さは重要ではなく、そして所望の表面抵抗(表面抵抗またはシート抵抗は、抵抗を厚さに割ったものとして定義される)を達成するよう調整され得る。

発光電気化学セル構造において、イオン伝導性種がポリフルオレンルミネセンスポリマーと共に存在する。LEC活性層中のポリフルオレンおよびイオン種の割合は、発光し得る範囲を通じて変化し得る(例えば重量基準で約0.1:0.9〜約0.

、重合を可能にする脱離基を導入するようさらに誘導体化される。これらの基は重合の間に除去される。当該分野で公知の他の重合性基が組み入れられ得るけれども、プロモ基は簡便にフルオレンに導入され、そして非常に適した脱離基である。重合性形態のフルオレンモノマーは、式(B)に示され、ここで、R3およびR4は脱離基である。

ポリフルオレン

本発明のポリフルオレンは、図1の式(C)によって一般的に表される。これらのポリフルオレンは、典型的には少なくとも3つの繰り返し単位を有し(すなわち、nは少なくとも3に等しい)、そして10000以上の高い範囲のnを有する非常に大きな分子であり得る。

分子量は、重要ではないことが理解され、そして他の所望の特性(例えば溶解性、加工性、成形性など)の達成の要求に合わせて変え得る。

ポリフルオレンはホモポリマーであり得る。それらはまた、他のポリマーと共重合され得る。普通、共重合はフルオレン含量を減らすことによって原料のコストを減らすために用いられる。代表的な共重合原料は、オレフィン単位(例えばエチレン、プロピレンなど)、芳香族単位(例えばスチレン)、エステル単位などを含む。

共重合単位が存在する場合、共重合におけるその共重合モノマーを適合させるように脱離基R3およびR4を選択することが適切である。

共重合モノマー単位の相対重量割合は、100:0(純粋なポリフルオレンホモポリマー)〜約10:90(高度に希釈された原料)の範囲である。この低いレベルは、もちろん所望のように変えられ得る。

調製

フルオレンおよびポリフルオレンは、意図される材料の範囲を達成することが明白であるので、供給原料を変えて実施例に示すように調製される。

デバイス構造

一般に、ポリマー発光ダイオードは、本発明のポリフルオレンを含む半導性かつルミネセンス性の複合ポリマーフィルムの表面上の1つの電極として電子注入

9:0.1)。現時点では、約0.2:0.8〜約0.8:0.2の範囲であり、特に約0.3:0.7〜約0.7:0.3の範囲が好ましい。

イオン種は電極の複合材料中に組み込むことによって与えられ得る。これは、溶媒または他の適切な媒体中でイオン化することにより、該溶媒または媒体を電導性にする、イオン結合した正電荷のカチオンおよび負電荷のアニオンを意味する。

電気化学発光デバイスにおいて、適切な代表的な塩は1価のイオン化アルカリ金属、多価金属イオン、金属-有機カチオンおよび有機カチオンなどを含むカチオンを有する。

好ましい実施態様において、イオン種はポリマー電解質によって提供される。ポリマー電解質は、当該分野で周知であり(例えば、K. M. Abraham, Highly Conductive Polymer Electrolytes in Applications of Electroactive Polymers, B. S. Crosati ed., Chapman & Hall, London, 1993参照)、そして、高分子量ポリマーの錯塩(salt complex)からなり、この高分子量ポリマーは、最適に間隔を置いた電子供与原子または部分(これは、該塩のカチオンと配位結合する)を含む。そのようなポリマーの適切な例は以下を含む：ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(ジメチルシロキサン)、ポリオキシメチレン、ポリ(エピクロロヒドラン)、ポリ(ホスファゼン)、ポリ[ビス(メトキシエトキシエトキシ)ホスファゼン]、ポリオキセタン、ポリテトラヒドロフラン、ポリ(1,3-ジオキサラン)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(エチレンスクシネート)、ポリ(エチレンスルフィド)、ポリ(プロピレンスルフィド)、ポリ[オリゴ(オキシエチレン)メタクリレート]、ポリ[オリゴ(オキシエチレン)シクロトリスホスファゼン]など、ならびにそれらの混合物。これらの材料は、ルミネセンス層に添加され得る。

これらの機能性は、ポリフルオレンに存在する極性基含有R1およびR2基によって少なくとも一部提供され得る。R1およびR2に存在する極性基は、これらのイオン伝導性ポリマー中に見出されるマー単位を包含することが理解され、従って、同じ機能性が側鎖によって直接提供され得る。

発光デバイスは、接続層を有する。これらの層は、ポリフルオレン含有ルミネ

センス層間の供給電圧を印加する電極として作用する。これらの接続の一方は、典型的には、電子注入層として作用する低い仕事関数層である。他方は、より高い仕事関数であり、かつ正孔注入物である。これらの電極は、ポリフルオレンを1つの電極を有する基板の層中に加工処理(process)し、次いで層の空いている表面上に第2の電極を積層することによって、ポリフルオレン材料の層と接続され得る。

ポリフルオレン層に電圧を供給するための電気経路を形成し得る任意の材料は、これらの接続層として使われ得る。典型的な材料は以下を含む：金属(例えば、アルミニウム、銀、白金、金、パラジウム、タングステン、インジウム、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、鉛など)；金属酸化物(例えば、酸化鉛、酸化スズなど)；黒鉛；ドーパされた無機半導体(例えば、ケイ素、ゲルマニウム、ガリウム、砒化物など)；およびドーパされた電導性ポリマー(例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなど)。

発光デバイス中において、少なくとも一つの電極は、半透明電導性材料(例えば、酸化インジウムスズ、酸化スズ、ニッケル、金、ドーパされたポリアニリン、ドーパされたポリピロールなど)からなる。好ましくは、そのような電極は約10~1000Ω/squareのシート抵抗、および約400nmよりも長い波長について約80%以上の光透過度を有する。適切な基板は、堅いかまたは機械的に曲げやすいものであり得、ガラス、金属およびアロイ、およびプラスチックを含み得る。

ITOは、最も一般的に使用されるポリマーLED用の透明電極である。一方、PANI(エメラルジン塩形態で、米国特許第5,232,631号および第5,470,505号、米国特許出願番号07/800,555および07/800,559ならびにAppl. Phys. Lett. 60, 2711(1992)に従って調製される)は、ITO(Y. Yang and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1245(1994)よりも高い仕事関数を有するので、従って、ポリマー活性層へのより良

好な正孔注入を提供する。しかしながら、大変薄いPANIフィルムの表面抵抗は、しばしば、いくつかの用途には高過ぎる。電極における重大な電圧降下を避けるために、アノードの表面抵抗を約100Ω/squareよりも少なく減らすことが望まれる。これは、PANIのより厚い層(2500Åよりも大きい)を使用することで達成され

る。ポリマーの必要性がある。さらに、エチレンオキシド側鎖を有する複合ルミネセンスポリマーは、そのような材料はポリマーLECにおける使用に特別な興味を持たれているので、特別な必要性がある。本発明のポリフルオレンは、これらの全ての必要性に取り組む。

実施例

本発明を以下の実施例によってさらに説明する：

実施例1

9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)-フルオレンの合成：

44mlのヘキサンに溶解した7.05gのブチルリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、-50℃で、150mlの無水テトラヒドロフランに溶解した18.28gのフルオレンにゆっくり5分で添加した。混合物を-30~-15℃で1時間攪拌し、これを再び-40~-50℃に冷却した。次いで、15.23gの1-クロロ-2-(2-メトキシエトキシ)-エタンを5分で添加した。続いて混合物を、2時間攪拌し、この間、温度は徐々に22℃に上昇した。溶液中の主生成物は、GC-MSによって検出された9-(3,6-ジオキサヘプチル)-フルオレンであった。この溶液を、次いで-50℃に冷却し、そして44mlのヘキサンに溶解した7.1gのブチルリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、ゆっくり5分で添加した。混合物を、-30~-15℃で1時間攪拌し、これを再び-40~-50℃に冷却した。次いで、15.30gの1-クロロ-2-(2-メトキシエトキシ)-エタンを5分間で添加した。続いて混合物を、22℃で5時間攪拌し、水に分散させ、エーテルで抽出した。エーテル溶液を水およびブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。残渣を160℃/0.08 mmHgで蒸留し37.1g(91%)の無色の液体を収集した。MS(m/z):370(M⁺), 219, 191, 178, 89, 59。

実施例2

9-(2-エチルヘキシル)-9-(3,6,9-トリオキサデシル)-フルオレンの合成：

48mlのヘキサンに溶解した7.69gのブチルリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、-50℃で、150mlの無水テトラヒドロフランに溶解した20.0gのフルオレンにゆっくり5分で添加した。混合物を-30~-15℃で1時間攪拌し、これ

得る。

ポリマーLEDおよびポリマーLECの両方は、活性エレクトロルミネセンス層に半導性の(複合体化された)ポリマーを必要とする。さらに注入電子および正孔の競合的非放射的再結合が、エレクトロルミネセンスの効率の減少を導くため、好ましい半導性の(複合体化された)ポリマーは、フォトルミネセンスの高い量子効率を示さねばならない。同じく重要に、好ましい半導性の(複合体化された)ポリマーは、LECおよびLEDデバイスの貯蔵寿命および動作寿命が究極的に活性エレクトロルミネセンス層の安定性に依存するので、高い安定性、特に分解に対する安定性を示さねばならない。本発明のポリフルオレンは、これらの利点を提供する。

多くのルミネセンス性の半導性ポリマーが当該分野で公知であるけれども、青色光を発生する十分に大きな電気バンドギャップを有する安定な材料の特定の必要性がある。青色発光LEDおよびLECは開示されている(G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, Advanced Materials, 4, 36(1992); Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, Japanese Journal of Applied Physics, 30, L1941(1991); I. D. Parker, Q. Pei, and M. Morrocco, Appl. Phys. Lett., 65, 1272(1994))。しかし、長寿命を有するLEDおよび/またはLECを生ずる安定な青色発光材料は、知られていない。本発明の材料は、これもまた提供する。

安定で高い量子効率のフォトルミネセンスポリマーはまた、エレクトロルミネセンスを包含しない用途に重要である。そのような材料は、例えば色素レーザーに有用であることが示されている(D. Moses, 米国特許出願番号07/904,731)。より一般的には、高いフォトルミネセンス効率を有するルミネセンス材料は、種々のディスプレイ用途に有用である。

従って、フォトルミネセンスのための高い量子効率を示す、安定で、大きなエネルギーギャップの半導性の(複合体化された)ポリマーの必要性がある。発光デバイスにおいてそのような材料と使用するために、半導性ルミネセンスポリマー

から光学的に良質な薄いフィルムを製造する必要がある。従って、フォトルミネセンスのための高い量子効率を示し、かつ溶液から良質な薄いフィルムへと加工可能である、安定で、大きなエネルギーギャップの半導性の(複合体化された)ポ

を再び-40~-50℃に冷却した。次いで、23.17gの2-エチルヘキシルブロマイドを5分で添加した。続いて混合物を、2時間攪拌し、この間、温度は徐々に22℃に上昇した。溶液中の主生成物は、GC-MSによって検出された9-(2-エチルヘキシル)-フルオレンであった。この溶液を、次いで-50℃に冷却し、そして48mlのヘキサンに溶解した7.7gのブチルリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、ゆっくり5分で添加した。混合物を-30~-15℃で1時間攪拌し、これを再び-40~-50℃に冷却した。次いで、23.75gの1-(2-クロロエトキシ)-2-(2-メトキシエトキシ)-エタンを5分間で添加した。続いて混合物を、22℃で15時間攪拌し、水に分散させ、エーテルで抽出した。エーテル溶液を水およびブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。残渣を190℃/0.12 mmHgで蒸留し45.5g(89%)の無色の液体を収集した。MS(m/z):424(M⁺), 277, 205, 191, 178, 165, 133, 103, 59。

実施例3

9-ヘキシル-9-(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-フルオレンの合成：

15mlのヘキサンに溶解した2.4gのブチルリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、-50℃で、40mlの無水テトラヒドロフランに溶解した6.0gのフルオレンにゆっくり5分で添加した。混合物を-30~-15℃で1時間攪拌し、これを再び-40~-50℃に冷却した。次いで、6.0gの1-ブロモヘキサンを5分で添加した。続いて混合物を、2時間攪拌し、この間、温度は徐々に室温に上昇した。混合物を、次いで-50℃に冷却し、そして15mlのヘキサンに溶解した2.4gのブチルリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、ゆっくり5分で添加した。混合物を-30~-15℃で1時間攪拌し、これを再び-40~-50℃に冷却した。次いで、7.6gの6-ブロモ-2,2-ジメチルヘキサンニトリルを5分間で添加した。続いて混合物

を、室温で15時間攪拌し、水に分散させ、エーテルで抽出した。エーテル溶液を水およびブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。残渣を蒸留し12.4g(92%)の薄黄色の液体を収集した。MS(m/z):373(M⁺), 288, 249, 217, 191, 179, 165。

実施例4

9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-フルオレンの合成:

15mlのヘキサンに溶解した2.4gのブチリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、-50℃で、40mlの無水テトラヒドロフランに溶解した6.0gのフルオレンにゆっくり5分で添加した。混合物を-30~15℃で1時間攪拌し、これを再び-40~-50℃に冷却した。次いで、7.6gの6-ブロモ-2,2-ジメチルヘキサニトリルを5分で添加した。続いて混合物を、2時間攪拌し、この間、温度は徐々に22℃に上昇した。混合物を、次いで-50℃に冷却し、そして15mlのヘキサンに溶解した2.4gのブチリチウムを、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、ゆっくり5分で添加した。混合物を-30~15℃で1時間攪拌し、これを再び-40~-50℃に冷却した。次いで、7.6gの6-ブロモ-2,2-ジメチルヘキサニトリルを5分間で添加した。続いて混合物を、22℃で14時間攪拌し、水に分散させ、エーテルで抽出した。エーテル溶液を水およびブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。残渣を真空蒸留し不純物を除去した。14.1g(95%)の薄黄色の液体を得た。MS(m/z):412(M⁺), 288, 207, 191, 178, 165。

実施例5

9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)-2,7-ジプロモフルオレンの合成:

96.0gの臭素を、幾つかの鉄の粒を含む100mlのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解した37.0gの9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)-フルオレンにゆっくり添加した。5分後、20mlの水に溶解した3gの水酸化ナトリウムを滴下した。次いで、混合物をエーテルに分散させ、繰り返し水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。残渣を、溶出液としてヘキサン/エーテル(1:1)を用いたシリカゲルを通すカラムクロマトグラフにかけた。溶媒をエバポレートした後、38.

0g(72%)の薄黄色の液体を得た。MS(m/z):528(M⁺), 379, 350, 298, 269, 217, 202, 189, 176, 89, 59。

実施例6

9-(2-エチルヘキシル)-9-(3,6,9-トリオキサデシル)-2,7-ジプロモフルオレンの合成:

し、そしてメタノール中で沈澱させることによってさらに精製した。0.74g(21%)の薄黄色の固形物を得た。GPCにより決定された分子量(ポリスチレン基準):M_w=214,900, M_n=94,200, PD=2.3。テトラヒドロフラン溶液からスピンキャストした薄いフィルムは、UV-Vis吸収ピーク380nm、フォトルミネセンス発光ピーク432、450および540nm、フォトルミネセンス量子効率約78%(量子効率が93%であると報告されているクマリン480のエタノール中希薄溶液と比較)を有した。

実施例9

ポリ(9-(2-エチルヘキシル)-9-(3,6,9-トリオキサデシル)-フルオレン-2,7-ジイル)(EHT00-PF)の合成:

9-(2-エチルヘキシル)-9-(3,6,9-トリオキサデシル)-2,7-ジプロモフルオレン(4.0g)、トリフェニルホスフィン(1.73g)、亜鉛粉末(2.18g)、2,2'-ジビリジル(0.052g)、および塩化ニッケルを(0.043g)を100mlフラスコに入れ、そして窒素でバージした。N,N-ジメチルホルムアミド(25ml)をシリンジによって添加し、そして混合物を60~70℃で2日間攪拌した。混合物を冷却し、濾過し、そしてメタノールと水に対して透析(MWCO=1000)した。沈澱した固形物を濾紙上に収集しそしてTHFに再溶解した。溶液を水に注ぎ、薄い黄色の固形物の沈澱を生じ、これをテトラヒドロフランへ溶解し、そしてメタノール/水中で沈澱させることによってさらに精製した。0.92g(32%)の薄い黄色の固形物を得た。GPCにより決定さ

れた分子量(ポリスチレン基準):M_w=41,400, M_n=21,100, PD=2.0。テトラヒドロフラン溶液からスピンキャストした薄いフィルムは、UV-Vis吸収ピーク378nm、フォトルミネセンス発光ピーク430および450nm、フォトルミネセンス量子効率約75%(量子効率が93%であると報告されているクマリン480のエタノール中希薄溶液と比較)を有した。

実施例10

ポリ(9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジイル)(BCN-PF)の合成:

9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-2,7-ジプロモフルオレン(3.92g)、トリフェニルホスフィン(1.73g)、亜鉛粉末(2.18g)、2,2'-ジビリジル(0.052g)、お

24.0gの臭素を、幾つかの鉄の粒を含む100mlのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解した21.2gの9-(2-エチルヘキシル)-9-(3,6,9-トリオキサデシル)-フルオレンにゆっくり添加した。5分後、15mlの水に溶解した2gの水酸化ナトリウムを滴下した。次いで、混合物をエーテルに分散させ、繰り返し水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。残渣を、溶出液としてヘキサン/エーテル(1:1)を用いたシリカゲルを通すカラムクロマトグラフにかけた。溶媒をエバポレートした後、27.0g(82%)の無色の液体を得た。MS(m/z):582(M⁺), 350, 337, 270, 203, 189, 176, 133, 103, 57。

実施例7

9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-2,7-ジプロモフルオレンの合成:

24.0gの臭素を、幾つかの鉄の粒を含む60mlのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解した20.6gの9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-フルオレンにゆっくり添加した。5分後、15mlの水に溶解した2gの水酸化ナトリウムを滴下した。次いで、混合物をエーテルに分散させ、繰り返し水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥し、そしてエバポレートした。残渣を、溶出液としてヘキサン/エーテル(1:1)を用いたシリカゲルを通すカラムクロマトグラフにかけた。溶媒をエバポレートした後、25.6g(90%)の薄黄色の液体を得た。MS(m/z):570(M⁺), 446, 367, 323, 281, 251, 207, 191, 176。

実施例8

ポリ(9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)フルオレン-2,7-ジイル)(BD0M-PF)の合成:

9,9-ビス(3,6-ジオキサヘプチル)-2,7-ジプロモフルオレン(5.0g)、トリフェニルホスフィン(2.59g)、亜鉛粉末(3.94g)、2,2'-ジビリジル(0.13g)、および塩化ニッケルを(0.11g)を100mlフラスコに入れ、そして窒素でバージした。N,N-ジメチルホルムアミド(40ml)をシリンジによって添加し、そして混合物を70℃で2日間攪拌した。混合物を冷却し、濾過し、そしてメタノールと水に対して透析(MWCO=1000)した。沈澱した固形物を濾紙上に収集しそしてTHFに再溶解した。溶液を水に注ぎ、薄い黄色の固形物の沈澱を生じ、これをテトラヒドロフランへ溶解

および塩化ニッケル(0.043g)を100mlフラスコに入れ、窒素でバージした。N,N-ジメチルホルムアミド(25ml)をシリンジに添加し、そして混合物を70℃で2日間攪拌した。混合物を冷却し、そしてメタノールに注いだ。沈澱した固形物を濾紙上に収集し、そしてTHFに再溶解した。溶液を濾過し残留する亜鉛を除去し、次いでメタノールと混合し、薄い黄色の固形物を沈澱させ、これを、テトラヒドロフランへ溶解し、そしてメタノールで沈澱させることによってさらに精製した。0.75g(27%)の薄い黄色の固形物を得た。GPCにより決定された分子量(ポリスチレン基準):M_w=26,000, M_n=13,700, PD=1.9。テトラヒドロフラン溶液からスピンキャストした薄いフィルムは、UV-Vis吸収ピーク378nm、フォトルミネセンス発光ピーク428、450および525nm、およびフォトルミネセンス量子効率約64%(量子効率が93%と報告されているクマリン480のエタノール中希薄溶液と比較)を有した。

実施例11

塩化鉄(III)を用いるポリ(9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジイル)(BCN-PF)の合成:

8mlのクロロホルムに溶解した9,9-ビス(5-シアノ-5-メチルヘキシル)フルオレン(4.7g)を、55mlのクロロホルムに分散させた7.41gの塩化鉄(III)に0℃でゆっくり添加した。混合物を、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、22℃で2日間攪

拌し、そしてメタノールに注いだ。沈澱した固形物を濾紙上に収集し、そしてメタノールおよびテトラヒドロフランで連続してソックスレー抽出した。テトラヒドロフラン抽出物をメタノールと混合し、薄い茶色の固形物を沈澱させ、これをテトラヒドロフランへ溶解し、そしてメタノールで沈澱させることによってさらに精製した。1.09g(26%)の薄い茶色の固形物を得た。GPCにより決定された分子量(ポリスチレン基準):M_w=159,000, M_n=61,900, PD=2.6。テトラヒドロフラン溶液からスピンキャストした薄いフィルムは、UV-Vis吸収ピーク378nm、フォトルミネセンス発光ピーク425、450および525nm、およびフォトルミネセンス量子効率約45%(量子効率が93%と報告されているクマリン480のエタノール中希薄溶液と比較)を有した。

実施例12

塩化鉄(III)を用いるポリ(9-ヘキシル-9-(5-シアノ-5-メチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジイル)(HCN-PF)の合成:

5mlのクロロホルムに溶解した9-ヘキシル-9-(5-シアノ-5-メチルヘキシル)フルオレン(1.86g)を、25mlのクロロホルムに分散させた7.41gの塩化鉄(III)に0℃でゆっくり添加した。混合物を、窒素雰囲気(nitrogen protection)下、22℃で3日間攪拌し、そしてメタノールに注いだ。沈殿した固形物を濾紙上に収集し、そしてメタノールおよびテトラヒドロフランで連続してソックスレー抽出した。テトラヒドロフラン抽出物をメタノールと混合し、薄い茶色の固形物を沈殿させ、これをテトラヒドロフランへ溶解し、そしてメタノールで沈殿させることによってさらに精製した。0.59g(32%)の薄い茶色の固形物を得た。テトラヒドロフラン溶液からスピニングキャストした薄いフィルムは、UV-Vis吸収ピーク380nm、フォトルミネッセンス発光ピーク422、450および530nm、およびフォトルミネッセンス量子効率約62%(量子効率93%と報告されているクマリン480のエタノール中希薄溶液と比較)を有した。

実施例13

ポリフルオレンBDOH-PF、EHTOD-PF、BCN-PFおよびHCN-PFは、テトラヒドロフ

ラン、クロロホルム、クロロベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ピリジンなどに、溶媒10mlあたりポリマー1グラムの濃度まで可溶性であった。得られた溶液は、透明の、無色または薄い黄色である。溶液を、スピニングキャストおよびディップコートした薄いフィルムに用いた。これらのフィルムは無色または薄い黄色であり、かつ透明であった。フィルム中に結晶粒子または他の粒子は光学顕微鏡で観察されなかった。特にテトラヒドロフラン100mlあたりポリマー2グラムの濃度のポリマー溶液を、ガラス基板上に薄いフィルムをスピニングキャストするために用いた。スピニング速度は1000~3000rpmであった。これらの薄いフィルムのUV可視吸収スペクトルをとり、そして図2に示す。可視領域でのフィルムの吸収は小さく、フィルムの透明性を確認した。吸収ピークは同じ範囲(378~380nm)にあり、ほ

チレンオキシド側鎖基は、この問題を軽減するのを助ける。

シクロペンタノン中2%PFの溶液を調製した。PFポリマーとLi塩の濃度は、5:6:1の比を保った。BDOH-PFのポリマーフィルムを、ITO/ガラス基板上にフィルム厚さ約1000~1500オングストロームでスピニングキャストした。アルミニウム電極を、BDOH-PFフィルム上に 10^{-6} torrの真空中で真空蒸着させた。デバイス面積は約12mm²であった。

BDOH-PFを用いてこのようにして調製されたLECは、均一でそして明るいものであった。操作寿命は10時間を超えた。この構造で作製されたLECは、2.8Vよりも大きいバイアス電圧でスカイブルーの光を発光し、そして3.1Vで200cd/m²に達し、

そして3.5Vで1000cd/m²を超えた。測定された、デバイスの外部量子効率は1電子注入あたり約4%光子であった。出力効率は約12ルーメン/Wであった。

これらの二つのバイアス条件で記録されたデバイス特性を表2に要約した。

表2

BDOH-PF 青色 LEC データ		
BDOH-PF LEC		
BDOH-PF LEC		
バイアス(V)	3.1	3.5
電流 (mA)	0.52	3.57
光出力 (cd/sq-m)	200	1000
光エネルギー (μW)	34.2	180
明感度 (photopic sensitivity) (0.87)	0.87	0.87
効率 (ルーメン/ワット単位)	12.61	8.56
外部量子効率 (%)	4%	2.80%

実施例16

少量のPEO(PEO 1部に対してBDOH-PF 10部の比率)を、LECのターンオン応答を高めるために添加した。スピニングキャストフィルムのモルフォロジーが変化した。デバイスのターンオン速度が改良された。BDOH-PF LEC(PEOを含有)の電流電圧特

とんど側鎖基には依存しなかった。

実施例14

CCDアレクスペクトロフォトメーターを用いて、実施例13で示したフィルムのフォトルミネッセンススペクトルをとった。発光色は、HCN-PFが青緑色、BCN-PFが緑青色、BDOH-PFがスカイブルーおよびEHTOD-PFが青色であった。これらのフィルムのフォトルミネッセンス量子効率を、試料から発光の総仕事率(total power)を測定するために積分球を用いて決定し、得られた量子効率を下表に示した。フォトルミネッセンス効率93%を有する、エタノール中に溶解したクマリン480(エタノール100ml中にクマリン1mg)を標準として用いた。

表1. ポリ(アルキルフルオレン)のフォトルミネッセンス効率

サンプリ	PL 効率 (%)
BDOH-PF	78.4
EHTOD-PF	75.4
HCN-PF	61.6
BCN-PF (FeCl ₃)	45.4
BCN-PF (Ni ²⁺)	64.0

#スピニングキャストの薄いフィルム、厚さ約1000オングストローム、光学密度約1。

実施例15

発光電気化学セル(LEC)を、透明な酸化インジウムスズ(ITO)をコートしたガラス基板上にBDOH-PFを用いて作製した。

BDOH-PF主鎖に結合した側鎖基(side group)は、PEOの分子構造と類似している分子構造を有するエチレンオキシド部分を含んでいる。これらの側鎖基は、複数の目的を果す。第1に、側鎖基は、一般的な有機溶媒へのBDOH-PFの溶解性を高める。第2に、BDOH-PFの側鎖基の分子構造とPEOの分子構造との類似性はBDOH-PFのPEOとの相溶性を暗示する。これは、LEC中においてホストELポリマーとPEOとの間の相分離のモルフォロジーの制御を可能にする。PEOとELポリマーとの間の相溶性は、ポリマーLECにおける主な技術的障害の1つである。組み込んだエ

性を表5に示す。デバイスは2.5Vで作動し、そして4Vで約500cd/m²の明度に達した。

PEOの添加で、ELの色は白色に変化した。デバイス量子効率は、約2.5%光子/電子(外部)であった。これはあらゆる有機物/ポリマーの白色発光デバイスの最大の報告された量子効率である。白色光発光LECのELスペクトルを図6に示す。RGBカラーフィルターを付けたELのスペクトルもまた示す。

実施例17

発光ダイオードを、アノードとしてITOおよびカソードとしてカルシウムを用い、BDOH-PFを用いて作製した(すなわちITO/BDOH-PF/Ca)。BDOH-PFフィルムを室温でCHCl₃溶液から20mg/1ml比でスピニングキャストした。発光が、15Vよりも大きいVにおいて前方バイアスで観察された。輝度は40Vで650cd/m²に達した(約130mA/cm²)。EL効率は、図3に示すように1mA/cm²よりも大きい電流に対して0.5%よりも大きい。

実施例18

比較的薄いBDOH-PFフィルムを用いて、実施例17を繰り返した。このデバイスの操作電圧は顕著に減少した。V>5Vにおいて発光が検出され、強度は、約20Vで500cd/m²に達した。

実施例19

実施例17を繰り返し、エレクトロルミネッセンス(EL)発光スペクトルが図4に示されるように測定された。EL発光はPLよりも広い分布を有し、ELは、フォトルミネッセンススペクトルと比較して黄色/赤色領域の方にシフトした。

実施例20

デバイスを、アノードとBDOH-PF層の間にPVK正孔伝達層を用いて作製した(すなわちITO/PVK/BDOH-PF/Caの構造)。同様のデバイス性能(I-V、L-Vおよびデバイス効率)を、実施例17、18、19に示されたように観察した。

実施例21

ポリ(9-ヘキシル-9-(2'-エチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジイル)(HEH-PF)を実施例12で記載したHCN-PFと同様の方法で合成した。LEDを、アノードとしてI

ITOおよびカソードとしてカルシウムを用い、HEH-PFを用いて作製した(すなわちITO/HEH-PF/CaおよびITO/PVK/HEH-PF/Ca)。同様のデバイス性能を、実施例17、18、19および20に示されたように観察した。HEH-PFの場合、EL発光スペク

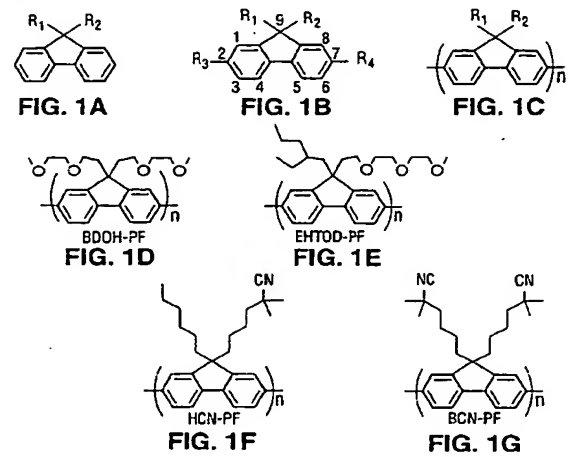
トルは全可視領域をカバーし、白色光を生じた。

この実施例は、HEH-PF LEDが白色光を発光し、そして白色LEDのマトリックスにRGBカラーフィルターパネルを合わせることによって全色ディスプレイに使用され得ることを示した。

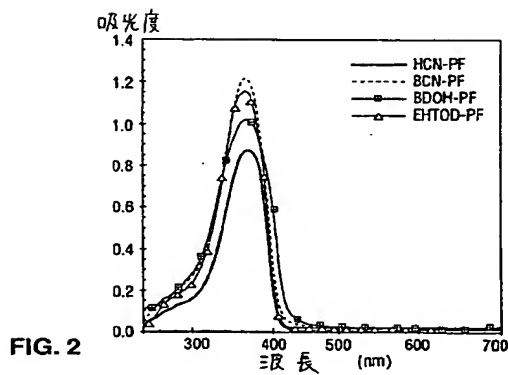
実施例22

LEDを、HCN-PFを用いてITO/HCN-PF/CaおよびITO/PVK/HCN-PF/Caの構造で作製した。同様のデバイス性能を、実施例17～21に示されたように観察した。デバイス効率は、0.3～0.5%ph/eIであった。ELスペクトルはまた、PLスペクトルと比較して、黄色/赤色領域の方にシフトした。

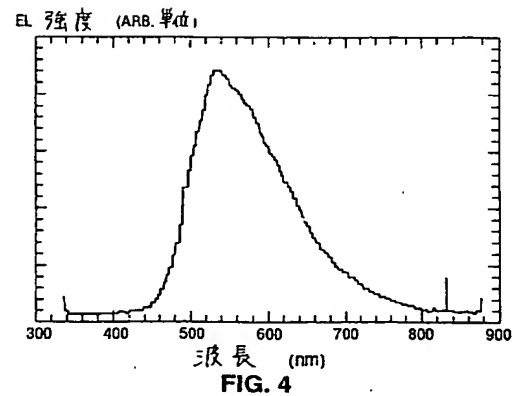
【図1】



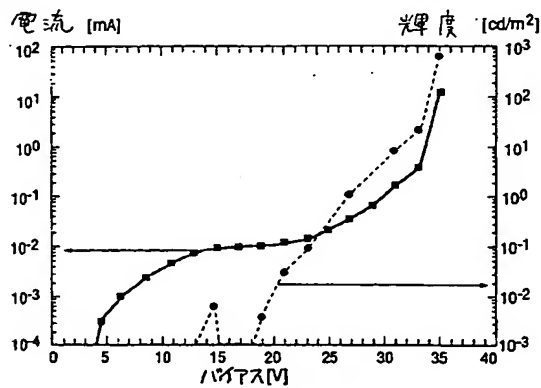
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

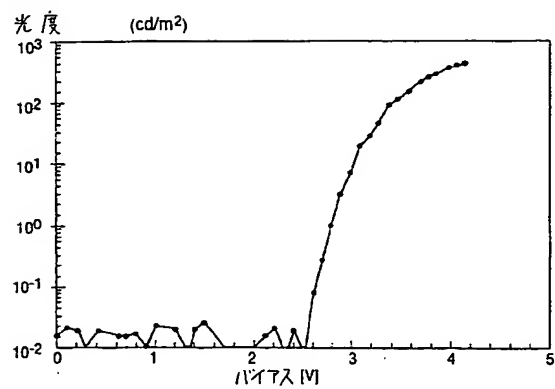


FIG. 5

【図6】

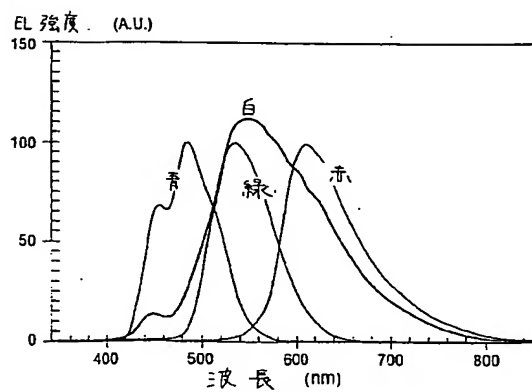


FIG. 6

フロントページの続き

(72)発明者 ヤン, ヤン
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111,
サンタ バーバラ, ハーバード レーン
260

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No
 PCT/US 97/03326

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 H01L33/00 C08G61/00 C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C09K C08G H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 01871 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 19 January 1995 see page 14, line 29 - page 15, line 14; claims 18,25 ---	1,9
A	EP 0 259 229 A (ETAT FRANCAIS ET AL.) 9 March 1988 see claims ---	1,9
A	DATABASE WPI Section Ch. Week 9050 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 98-372460 XP002034058 & JP 02 269 734 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) , 5 November 1990 cited in the application see abstract -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 1997

Date of mailing of the international search report

28.07.97

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2220 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/US 97/03326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9501871 A	19-01-95	AU 7256594 A	06-02-95
EP 0259229 A	09-03-88	FR 2603288 A	04-03-88

Form PCT/ISA/218 (patent family sheet) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.